

复习

Date

陶瓷

晶相

玻璃相：低共熔物形成物（原料不纯造成）。

气相：（开孔后清除，可被可保留）。

① 陶瓷的弹性模量比金属大，即刚性小。（ $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$ ）

② 金属的E相对稳定，陶瓷E与工艺过程有关

③ 陶瓷：抗压不抗拉。

金属：抗压一样。

高分子材料。

晶体结构

金属 { Fcc, Bcc, Hcp, ABC, AB

离子晶体 { NaCl, ZnS, CaF₂, Al₂O₃ABO₃ → 为纤维有自晶相AB₂O₄

硅酸盐晶体结构：饱和配位 → 生

[SiO₄] { 岛状, 链状, 层状, 架状 }

物理式。

白类 { 黄, 红, 蓝, 绿, 紫, 黑 }

缺陷 { 点缺陷, 线缺陷, 面缺陷 }

计算 { 点缺陷 (反点式) } → 作业。

缺陷

写出同构体式 (存在的可能性)

晶体 { 为何同型不同元呢? 寻找若元配后满足什么条件?

判别方法。

①. 晶体类型相同

②. 化学键性质

③. 价键

④. 键角

晶体 { 离子晶体, 原子晶体, 分子晶体, 金属晶体 }

表面 { 离子晶体, 原子晶体, 分子晶体, 金属晶体 }

界面 { 离子晶体, 原子晶体, 分子晶体, 金属晶体 }

三

粗糙度影响

影响因素

8种现象 (市上列5)

性能下降。

① 防止措施：引入适当的添加剂，以减缓晶界的移动速度，使气孔及时沿晶界排除，从而防止或延缓二次再结晶的发生。

金属

晶粒 (grain)：金属以基本单元组成。

提高强度：使位错运动，阻止位错运动。

固溶强化：晶格畸变，引起应力场，阻止位错运动。

弥散强化 (相变)。

细晶强化：晶界 \rightarrow 阻止位错运动。

在提高金属强度同时，塑性也提高。

热处理 (消除应力)：

退火 随炉冷

正火 空冷

淬火 急冷

回火

金属玻璃

金属难以形成玻璃：键型。

特性

① 具有比金属更高的强度 (没有位错)。(金属缺陷是晶体中才有的)

② 更耐化学腐蚀 (腐蚀往往从晶界开始)。

③ 有些金属玻璃表现出极好的软磁特性 (Fe, Co)。

烧结推动力: 表面能降低 (自发不可逆过程)

相变 ~ 过饱和度
扩散 ~ 化学位梯度

可通过: 流动、扩散、液相或气相渗透等式推动力物质迁移

[烧结机理]

一、颗粒的粘附作用 (初期)

粘附是固体表面的普遍性质, 起因于固体表面力。当两个表面靠近到表面力场作用范围时, 即发生键合而粘附。粘附力的大小直接取决于颗粒的表面能和接触面积, 故粉末状物料间的粘附作用特别显著。

二、物质的传递 (中期)

(1) 流动传质

只适于液相烧结, 不一定使密度了, 但物质一定传递。

{ 粘性流动
塑性 ~

(2) 扩散传质

固、液相烧结都适用

空位从颈部表面不断向颗粒其它部分扩散, 而颗粒质点向颈部逆向扩散。

☆ 颈部表面起扩散作用

(3) 气相传质

固、液相烧结均适用

也涉及一冷凝

(4) 溶解-沉淀

仅适于液相烧结
小颗粒表面能大 → 溶解度大

初次再结晶: 从亚稳态的, 具有应变的基底中, 生长出新的无应变的晶核的成核和长大过程。

① 常发生在金属、硅酸盐材料

② 驱动力为基底亚稳态形变所增加的能量。

晶粒长大:

① 在烧结的中后期发生

② 不是小晶粒的相互粘接 (初期发生), 而是晶界移动的结果。

③ 核心是晶粒平均尺寸增加

④ 驱动力是晶界过剩的自由能

晶界移动使第二相杂质阻碍:

① 晶界能是较小, 晶界移动被杂质/气孔阻挡, 晶粒正常长大停止。

② 晶界具有一定能量, 晶界移动带动杂质或气孔继续移动, 这时气孔利用晶界的快速通道排除, 坯体不断致密。

③ 晶界能量大, 晶界通过杂质/气孔, 把气孔包裹在晶粒内部。

由于气孔脱离晶界, 而不能利用晶界这种快速通道而排除, 使烧结停止, 致密度不再增加, 将出现二次再结晶。

二次再结晶: 坯体中少数大晶粒尺寸的异常增加, 其结果是, 个别晶粒的尺寸增加, 区别于正常的晶粒长大。

驱动力: 晶界过剩的自由能

① 并非都有害

② 原因: { 原始物料不均匀
烧结温度偏高

③ 对材料影响: 由于个别晶粒异常长大, 使气孔难以排除, 坯体不再致密。另外大晶粒的晶界上有应力存在, 使处于亚稳态, 使其内部出现微裂纹, 继续烧结时坯体易膨胀而开裂, 使烧结学机械性能下降。

烧结：压制成型后的粉体材料在低于熔点的温度作用下，通过坯体颗粒相互粘附和物质传递，气孔排除，体积收缩，强度提高，逐渐变成一定几何形状和坚固整个过程

指标：烧结收缩，强度，容重 ρ ，气孔率
目的：把粉体材料变为固体材料
固相烧结：松散的粉末或压坯具有一定形状的粉末坯被置于不超过其熔点的设定温度中，在一定气氛保护下，保温一定时间的操作过程。

烧结温度对烧结体性质的影响：
①随烧结温度的升高，电导率和抗拉强度↑
②在颗粒空隙被填充之前（即气孔率显著下降以前），颗粒接触处就已产生某种键合，使电子可以沿键合的地方传递，故电导率和抗拉强度↑
③温度继续上升，物质开始向空隙传递，密度↑。当 P 达理论 P 的90~95%后，其增加速度显著↓，且再规条件下很难再达到完全致密。说明坯体中的空隙（气孔）完全排除很困难。

烧结过程：
初：坯体颗粒重排，接触处产生键合，大气孔消失，但固气界面积极大
中：传质开始，孔隙进一步变形缩小，但仍存在如通道
后：传质继续进行，颗粒长大，气孔变为孤立的气孔，制品强度↑，密度达理论值的95%以上。

三、反应温度

四、压力

增大压力有助于颗粒的接触面积，加速物质传递，使反应速度↑。但对于液、气相参与的反应中，提高压力并不表现也积极作用

五、气氛

影响氧化率是
反应物活性

晶格能越高，结构越完整和稳定的，反应活性越低。

所定时刻时截面的变化。随反应进行，反应物体积减小，扩散截面减小，外扩散同时比例计算出的时间少。

抛物线形速度方程：

平板扩散模型

平板状物质AB相互接触形式厚度

为x的AB化合物层。随后A点通过AB层扩散到B-AB界面继续

反应。经过dt，通过AB层迁移的A物质量为dm，平板间接触面积S，

速度梯度为 $\frac{dc}{dx}$ ，由菲克定律：

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx}$$

∵ a, b 两点处 A 浓度为分别为 100% 和 0，则：

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{1}{x}$$

由于A物质迁移量dm正比于 $S \cdot dx \cdot \rho_A$ 。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_4 \rho_A}{x}$$

积分：

杨德方程：

球体模型

(1) 反应物是半径为 R_0 单粒球形。

(2) 反应物A是扩散相，即A成分总是包围B的颗粒。

使自球表面向中心进行。

(3) A在产物层中浓度是线性的，且扩散层截面一定(稳态扩散)。

反应颗粒初始体积 $V_1 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$

未反应部分的体积 $V_2 = \frac{4}{3}\pi (R_0 - x)^3$

产物体积 $V = \frac{4}{3}\pi [R_0^3 - (R_0 - x)^3]$

设B浓度为基准的转化程度为 $G = \frac{V}{V_1} = 1 - \left(\frac{R_0 - x}{R_0}\right)^3$

代入 $x = k_4 t$ ，得

$$F_5(G) = \left[1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = \frac{k_4}{R_0^3} t = k_5 t$$

金斯特林格方程

反应物A是扩散相，B是平均半径为 R_0 的球形颗粒，反应在整个

球表面同时进行，首先A和B形成产物AB，其厚度 x 随反应进行

不断增厚；若A扩散到A-AB界面上A的阻力远小于通过AB层

的扩散阻力(非稳态扩散)，则小-AB界面上A的浓度

可视为不变，即等于 C_0 ，因反应由扩散控制，故A在B-AB界面浓度为0。

$$F_6(G) = 1 - \frac{3}{2}G - (1-G)^{\frac{3}{2}} = k_6 t$$

注：G小值两方程一致；G较大全方程一定程度上克服杨德方程局限。

影响固相反应的因素

(1) 凡是可活化晶格，促进物在内部扩散作用的因素都对固相反应有

影响。

一、反应物化学组成物影响：

热力学角度：自由焓 ($\Delta G < 0$) 减少过程，且数值越大推动力越大

动力学：反应物中活化作用力越大，则可动性和反应能力越小。

反应物同比例。

活化剂：{ 活化晶格 } 固溶体

产生液相 { 极化作用 }

二、反应物颗粒及均匀性的影响：

1. 物料颗粒尺寸愈小，比表面积愈大，反应界面和扩散截面小，

反应产物层厚度小，使反应速度少

2. 同一反应物系由于物料尺寸不同，反应速度可能会属于不同动

力学范围控制。

固态反应特征

① 固态物之间的反应是直接进行的，气相或液相没有或不起直接作用。

② 固态反应开始的温度远低于反应物熔点或系统熔点的低共熔温度，

通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散作用的温度，

此温度称为泰曼温度或烧结温度。

金箔： $(0.3 \sim 0.4) T_m$ ；盐和硫酸盐 $0.5 T_m$ ， $(0.8 \sim 0.9) T_m$

③ 当反应物之一存在有多晶转变时，则转变温度通常也是反应开始

明显进行的温度，为范德瓦耳斯定律。

原因：刚形成的晶相晶格不完整，能量高，易扩散。

☆ 固态反应一般包括相界面上的反应和物质迁移两个过程。

相界面上化学反应机理：

(1) 反应物之间的混合接触并产生表面效应。

(2) 化学反应和新相形成。

(3) 晶体生长和结构缺陷的校正。

固态反应动力学

一般动力学关系

整个过程的速度将由其中速度最慢的一环控制。

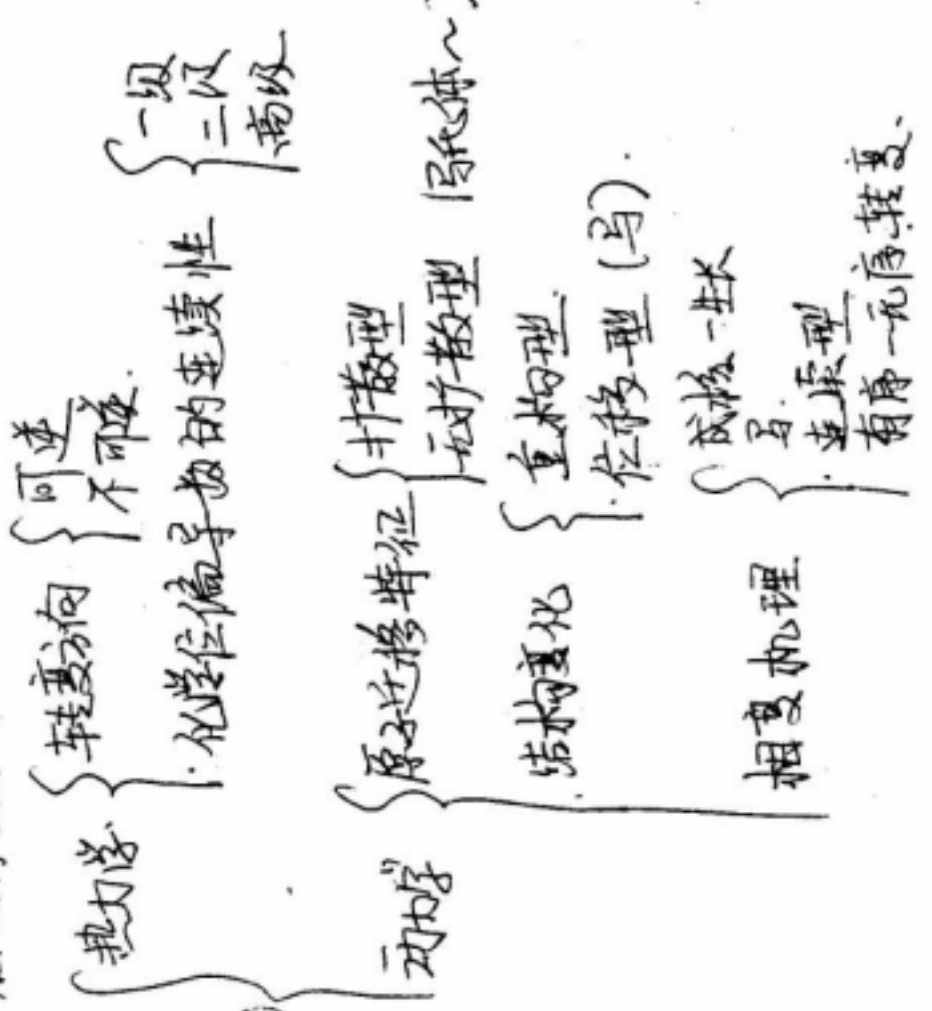
1) 化学反应速度控制此过程，称化学动力学范围。

2) 扩散速度控制此过程，称扩散范围。

3) 晶体生长控制此过程，称晶体生长范围。

补充:

相变的分类:



过热/冷度的推导:

平衡条件下 $\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = 0$

$\therefore \Delta H = T_0 \Delta S \quad \therefore \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$

非平衡条件下 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (设 ΔH , ΔS 不随 T 而变化)

$\therefore \Delta G < 0$

$\therefore \Delta H - T \Delta S < 0$

$\Delta H - T \frac{\Delta H}{T_0} < 0$

$\Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} < 0$

$\Delta H > 0$ (吸热), $T_0 < T$ 过热

$\Delta H < 0$ (放热), $T_0 > T$ 过冷

$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - \frac{T}{T_0} \Delta H$
 $= \Delta H \left[1 - \frac{T}{T_0} \right]$

成核-生长转变 { 成核 (枝化)
生长

枝化: 当起伏小, 形成晶核很小时, 界面面积相对于体积的比例小, 系统自由焓增加, 新生相的饱和度低。若饱和度低, 会引发或诱发而源于母相, 这种较小的不稳定的区域成新相的区域成为枝化。

晶核: 随着起伏的增大, 界面对体积的比例就减小。当起伏达一定大小时, 系统自由焓变化由正变负, 这时随新相尺寸的增加系统自由焓降低, 这种可稳定成长的新相称为晶核。

{ 均态核化 均质介度
非 ~ 异相界面, 如容器壁、气泡界面、颗粒外加物处。

成核生长转变

一、均态核化速率

自由焓变化, 不考虑应变能, 考虑为液体。

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

自由焓变化(-) 形成核-固界面所需能量(+)

$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = 0 \Rightarrow r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

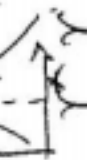
代入原式

$$\Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}$$

相变活化能

①. r^* : 只有颗粒半径大于 r^* 的超临界晶核才是稳定的,

因为晶核生长时, 自由焓减小 $\Delta G \uparrow$



②. ΔG_r^* 越低, 成核越容易。

临界晶核数目 $n_r^* = n \exp(-\frac{\Delta G_r^*}{kT})$

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_{VA}}{T_m}$$

ΔG_v : 液体和晶体自由焓之差

T_m : 熔点

ΔT : 过冷度

ΔH_v : 熔化时单位体积的焓变

在低温阶段, 扩散控制了成核, 故随 T 升而 I 升;

在高温阶段, 相变势控制了成核, 故随 T 升而 I 升;

非均态核化

核化在异相界面上, 如容器界面、异体物质(杂质颗粒)上。

内部气泡等处进行。

临界半径 $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$ (与均态一致)

$$\Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \cdot \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} = \Delta G_r^* f(\theta)$$

$\theta=0$, 完全润湿, $f(\theta)=0$, 不存在核化类型

$\theta=90^\circ$, $f(\theta)=\frac{1}{2}$, 低一半。

$\theta=180^\circ$, 完全不润湿, $f(\theta)=1$, 则与均态核化一样

影响结晶速率因素:

①. 有界面层析解

②. 相图低共熔点、界面附近局部结晶

③. 网络断裂越多, 含网络活性离子越多, 越易。

④. 外加剂。

相: 物理、化学性质、均质性完全相同且均匀的部分。

1) 定义相变: 同组成的两固相之间的结构转变, 是物理过程, 不涉及化学反应。

2) 定义相变: 相变前后相组成发生变化的情况。包括多组分体系的反应。

3) 同逆相变: 转变温度位于两种晶型熔点。

不可逆相变

4) 一级相变: $\Delta S \neq 0, \Delta V \neq 0$; 化学性质相异, 一阶偏导不等, 体积膨胀或收缩。

5) 二级相变: 一阶偏导相等, 二阶偏导不等, $\Delta G \neq 0, \Delta S \neq 0, \Delta V \neq 0$ 。

6) 依变相变: 体积及热效应无变化, 但 $\Delta C_p \neq 0, \Delta \beta \neq 0, \Delta \alpha \neq 0$ 。

注: 二阶以上的相变称为高级相变。

7) 几级相变: 化学性质前(n-1)阶偏导相等, n阶偏导不相等。

$$dG = -SdT + PdV$$

8) 成核-生长相变: 一级相变, 耗能, 正扩散。

9) 连续型相变: 自发进行, 不耗能, 负扩散。

10) 有序-无序相变: 铁磁相、铁电相转变。

11) 马氏体相变: 没有旧键断裂和新键形成, 只改变键角/键长。

热力学: $\Delta G < 0$; 动力学: 速度很快。

相变条件:

1) 温度: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = \Delta H \frac{T}{T_0} < 0$ 。

2) 压力: $\Delta H < 0 \Rightarrow T < T_0$ 过冷。

3) 浓度: $\Delta H > 0 \Rightarrow T > T_0$ 过热。

4) 压力: 恒温 $dG = Vdp \Rightarrow \Delta G = RT \ln \frac{p}{p_0} < 0$ 。

5) 浓度: $\Delta G = RT \ln \frac{c}{c_0}$ 。

6) 浓度: $\Delta G = RT \ln \frac{c}{c_0}$ 。

7) 浓度: $\Delta G = RT \ln \frac{c}{c_0}$ 。

影响扩散系数的因素

一、外在

- (1) 温度：温度越高扩散越容易。
- (2) 杂质：使晶格畸变，活化能降低而加速扩散。
- (3) 气氛：如 Fe 在 FeO 中扩散较易 (O_2 气氛)。
- (4) 固溶体类型：间隙型固溶体比置换型固溶体容易扩散，因为间隙型固溶体中间隙原子已位于间隙，而置换型固溶体中间隙扩散系数小。

因为间隙扩散机制的扩散激活能小于置换型扩散。

间隙型固溶体中间隙原子位于间隙，而置换型固溶体中溶质原子通过空位扩散。

空位扩散：扩散时，首先要形成空位，因而激活能高。

另外，置换型固溶体中，溶质原子尺寸越大，畸变能越大，扩散越慢。

二、内在

(1) 扩散物质性质：扩散粒子与扩散介质性质差异越大，扩散系数越大。

因为这样介质原子附近应力场发生畸变，较易形成空位而降低活化能。

(2) 原子排列越紧密，原子间结合力越强，扩散激活能越大，扩散系数越小。(P.S. 面心立方比体心立方紧密。)

(3) 扩散介质性质：扩散介质越紧密，扩散越难。

(4) 结构缺陷：处于晶界表面、晶界、和位错处的原子位能高于正常晶格上原子，扩散系数大。

即：表面 $>$ 晶界 $>$ 晶内。

另：半晶大能属扩散。

另：半晶大能属扩散。

另：半晶大能属扩散。

另：半晶大能属扩散。

另：半晶大能属扩散。

另：半晶大能属扩散。

扩散机制

1. 局位扩散机制

原子的扩散通过相邻原子直接对调位置而进行的可能性不大。

2. 间隙扩散机制 Δ

间隙扩散机制适用于间隙型固溶体中间隙原子的扩散，越挤越上原子认为不动。

3. 空位扩散机制 Δ

适用于置换型固溶体。

自扩散：原子或离子以热振动为驱动力通过该种原子或离子所构成晶格，向着特定方向所进行的迁移过程。

互扩散：多元系统中存在的多种离子同时进行的扩散。

扩散系数：单位浓度梯度下的扩散速率 cm^2/s 。标、

扩散通量：单位时间通过垂直于 x 轴的横截面积的原子数 $mol/cm^2 \cdot s$ 。

自扩散

互扩散

菲克定律的应用

非稳态扩散:

1) 一维无限长物体的扩散: $C = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}(\beta)$ (两物体互扩散)

2) 恒定源、物体的扩散:

适用于: 渗C、渗N、金属对表面与体相浓度就是

表面浓度保持恒定, 而物体长度大于 $4\sqrt{Dt}$

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

C_s : 表面的CN含量

C_0 : 原来的CN含量

3) 恒定量物体扩散:

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

* * * * *

本征扩散、由温度引起的扩散 (热缺陷)

非本征扩散、由杂质点引起的扩散

共有拐点图的解释: $\ln D - \frac{1}{T}$

\downarrow $Q = \Delta H_m$ (本征扩散) (本征扩散温度低时可忽略)

\uparrow $Q = \Delta H_m + \Delta H_f$ (非本征扩散)

答: 由两种扩散的活化能差异所致。这种转折相当于从

变杂质控制到非本征扩散向本征扩散的变化。

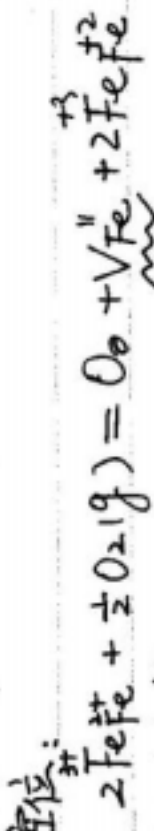
在高温区活化能大的应为本征扩散, 在低温区活化能

较小的应为本征扩散。

1) 化学计量化合物中的扩散 (阳离子-空位型氧化物中阳离子空位扩散)

发生在过渡金属氧化物 (esp. FeO).

氧分压升高, 使二价过渡金属离子变为三价, 同时产生二价阳离子空位:



关于活化能:

本征扩散: $Q = \Delta_r H_m + \Delta_r H_f$

非本征扩散: $Q = \Delta_r H_m$ 低温

非化学计量:

$$Q = \Delta_r H_m + \frac{\Delta H_0}{3}$$

杂质引起的缺陷 - 多元系统的扩散



克肯达尔效应: 由于多元系统中各组分扩散速率不同而引起的扩散偶

原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象。

由于低温时扩散快, 高温时扩散慢, 故在扩散过程中,

标志物总是向着合金熔点更低的一侧移动。

意义: ① 直接证实了置换型固溶体扩散的换位机制, 支持了空位机制。

② 说明在扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数。

副效应: 孔洞、突起、硬化

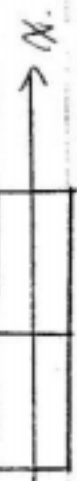
达肯方程: $D = NA D_B + NA D_A$

$D \sim$ 综合扩散系数

$NA, NB \sim A, B$ 组元在合金中的摩尔分数

驱动力：化学位梯度

菲克第一定律： $C=C_2$ $G \propto C_1$ $C=C_1$

推导：

假设有单相固溶体，横截面积为 A ，浓度 C 不均匀，在 Δt 时间，沿 x 轴方向通过 x 处截面所迁移的物质数量 Δm 与 x 处的

浓度梯度 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 成正比：

$$\Delta m \propto \frac{\partial C}{\partial x} \cdot A \cdot \Delta t$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta m}{A \Delta t} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

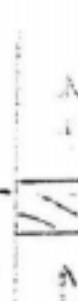
而扩散通量 $J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ (单位时间内通过垂直于 x 轴的单位横截面积的原于数量； $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)，无量纲。 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

其中 D 是比例系数，称扩散系数，标是 m^2/s 或 cm^2/s 。 $\left[\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \right]$

稳态扩散：空间任意一点的浓度不随时间变化，即 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ，不随位置变化， $\frac{\partial C}{\partial x} \neq 0$ ， $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ ， $\frac{\partial C}{\partial x} \neq 0$ 。

非稳态扩散：空间任意一点的浓度随时间变化， $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ ， $\frac{\partial C}{\partial x} \neq 0$ ， $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ 。

菲克第二定律 (适用于非稳态)。

推导：

在扩散方向取体积元 $\Delta x A$ 。在 Δt 时间内，体积中扩散物质的积累量：

$$\Delta m = (J_x - J_{x+\Delta x}) A \cdot \Delta t \quad (\text{流入或流出})$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

吸附膜: 使接触面 $\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LV}}{\gamma_{LV}}$ 吸附膜使 $\gamma_{LV} \downarrow \rightarrow \cos\theta \downarrow \rightarrow \theta \uparrow$

阻碍铺展

测固体表面张力:

临界表面张力测定法

利用高聚物成熔体的表面张力与温度的关系求固体表面张力
估算法

粘附与什么有关? (粘附指固固)

(1) 润湿性 \uparrow

(2) 吸附膜 \downarrow

(3) 相溶性 \uparrow 亲水性

(4) 分散度 \uparrow

(5) 变形程度 越软越粘

提高润湿性:

在液体中加入表面活性剂, 降低 γ_{LV} , γ_{LS}

补:

清洁表面: 不存在任何吸附、氧化反应、散射等物理化学效应的表面。分为台阶表面、弛豫表面、重构表面、重析表面。

弛豫表面: 表面上的原子产生相对于正常位置的上下位移。

重构表面: 表面原子层在水平方向的周期性不同于体内, 但垂直方向的层间距离与体内相同。

吸附表面: 清洁表面上有来自体内扩散到表面的杂质和表面原子

吸附: 吸附时刻表面上的原子所构成的平面

表面的存在使固体表面处于高能状态, 那么固体是以何种方式降低表面能? 表面能 \rightarrow 达到热力学稳定状态的。

① 通过表面原子的氧化、变形、重排

② 吸附

离子晶体
晶体
玻璃

固体表面结构

离子晶体表面结构：极化→变形→重排。降低表面的电荷。处于表面层X⁻电子云被拉向内侧的正离子一方而变形，接着表面层离子开始重排，以使之在能量上趋于稳定。为此，表面层离子被推向外侧，正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层，使得离子晶体表面带负电。

eg1. 为什么真空中MgCO₃分解产生的MgO颗粒互相排斥？
新MgO颗粒表面为清洁表面，带负电。

eg2. 为什么PbI₂表面能 < PbF₂ < CuF₂？
较大的负离子极化率大，较小的正离子极化力大。极化性越大，双电层越厚，表面能越低。Pb²⁺与Pb⁺都具有较大的极化性能。

粉体表面结构：粉体在制备过程中，由于反复地破碎，所以不断形成新的表面。而表面层离子的极化变形，重排使表面晶格畸变，有序性降低。因此随着粒子的微细化，比表面增大，表面结构有序程度越来越高，因此强烈地扰乱并不断向颗粒深部扩展，最后使粉体表面结构趋于无序化。

两种认为：

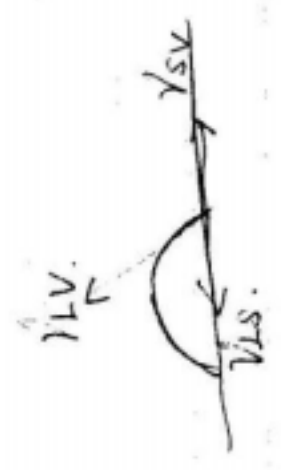
(1) 无定形结构：{ 石英密度随粒度减小而↓，demonstrate } 接近非晶态，
{ 石英相变吸热峰随SiO₂粒度减小而↑ }

(2) 微晶结构：{ 射线强度↓且宽化↑ }

固体表面几何结构：不同的几何状态会对表面性质产生影响，其中最重要的是表面粗糙度和微裂纹。

- 1. 表面粗糙度：会引起表面力场变化，进而影响表面结构。从色散力场（对内的力）可见，位于凹谷深处的点，势能最大，凹谷面上和平面上次之，位于峰顶处则最小。反之，对于静电（吸引力），则位于孤立峰顶处应最大，而凹谷深处最小。由此可见，表面粗糙度将使表面力场变得不均匀，其活性和其它表面性质因之发生变化。
- 2. 表面微裂纹：因固体缺陷或外力作用产生。对脆性材料影响更强烈。
- 3. 玻璃态理论： $R = \sqrt{\frac{2Ea}{\pi c}}$; $E = \frac{U}{\epsilon}$

润湿与粘附



润湿 { 沾湿
浸湿
铺展

Young方程： $\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$

非理想固体表面接触角受表面粗糙度、吸附膜影响

表面粗糙度：θ* (能量守恒)

理想表面 A→B

增：γ_{SL}·δ_s ; γ_{LV}·δ_s·cos θ

减：γ_{SV}·δ_s

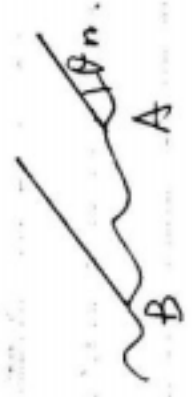
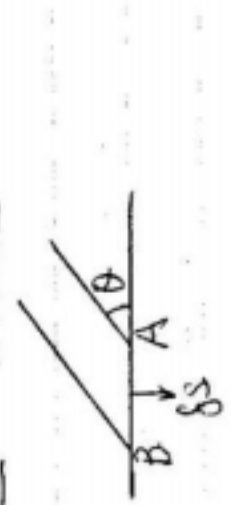
有粗糙度表面 A→B

增：γ_{SL}·δ_s·n ; γ_{LV}·δ_s·cos θ_n

减：γ_{SV}·δ_s·n

⇒ $\cos \theta_n = n \cos \theta$

⇒ $\begin{cases} \theta < 90^\circ \text{ 时 } \theta' < \theta < 90^\circ, \text{ 即粗糙化后更润湿} \\ \theta > 90^\circ \text{ 时 } \theta' > \theta > 90^\circ, \text{ 即粗糙化后更难润湿} \end{cases}$



第五章 表面结构与性质 掌握概念、现象、解释

固体表面

固体可接触界面

表面: S与真空
界面: S与空气
相界面: S与S/g/l

固体表面分类:

理想表面:

1. 清洁表面
 S与真空
 吸附表面 \Rightarrow S与空气
 2. 粗糙表面 \rightarrow 使具有粗糙度
 3. 弛豫表面 \rightarrow 垂直方向位移 定义 P206
 4. 重构表面 \rightarrow 水平 \sim

固体表面能: 包含弹性能

表面偏析: 表面组分的聚集

不论表面进行多么严格的清洗处理, 总有一些杂质由体内

偏析到表面上来, 从而使固体表面组成与体内不同

表面力场: 本质是剩余的键力

化学力
 分子力
 定向作用 \rightarrow 极权
 诱导作用 \rightarrow 非极+极
 分散作用 \rightarrow 2非极

③ 绝缘共价键化合物大都分子结构, 在分子内部, 原子间由共价键连接, 而用于分子间的是范德华力。由于范氏键无方向性, 一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成晶格。

④ 而混合键具有共价键的方向性和饱和性, 不易改变键角和键长键角倾向, 促进生成具有固定结构的配位多面体, 构成玻璃的进程有序; 又具有离子键易改变键角, 易形成无对称性的趋势, 促进配位多面体按一定方向连接的不对称排列, 构成玻璃远程无序的网络结构。

玻璃的结构

近程有序, 远程无序

α - β 石英转变温度: 573°C

两种学说 { 离子学说 P.93

无规则网络学说 P.94

比较 { 离子: 强调不均匀性, 不连续性, 有序性。但无法解释“离子”的大小、数量、化学成分

网络: 强调均匀性、连续性, 无定形解释不均匀性

玻璃结构参数

$X=2R-Z$, $Y=2Z-2R$

X: 非桥氧, Y: 桥氧, Y>3 如玻璃性质稳定, Y<2 不易形成

Z: 正离子配位数, (一般3或4), R: 氧/网络形成离子

本章小结

表面张力与温度关系

与组成对 γ 的影响相反。

一般 σ/σ_0 比值越小，稠密分子团越大， σ/σ_0 比值越小，作用力 \downarrow ， $\sigma \downarrow$ 。

表面张力与温度关系

温度 \uparrow ，就运动 \uparrow ，体积 \uparrow ，相互作用松弛， $\sigma \downarrow$

$$\sigma = \sigma_0 (1 - bT)$$

形成玻璃的动力学条件：

1. 晶体生长速率与晶体生长速率的极大值所处温度相差越小，熔体越易析晶，析晶而不形成玻璃。速率将两曲线重叠的区域称为析晶区或玻璃

不形成区域。其面积越小，越易形成玻璃。

① 熔体在冷却时具有高的粘度，并且冷却速率降低而析晶区 \uparrow ，这是

熔体易形成玻璃。而 T_m 很小则难以形成玻璃。如 $LiCl$ 、 Ni 。

② $T_g < T_m$ 易形成玻璃

形成玻璃的结晶化学条件：

1. 1) 聚合阴离子团大小与排列方式。

聚合程度越高，特别当具有三维网络或链状结构时，

越易形成玻璃。

聚合阴离子团越小，越易自由移动形成晶体。

2) 键强。

① 网络形成体。单独形成玻璃。 $> 335 \text{ kJ/mol}$ 。

② 网络中间体。介于之间。 Al 。

③ 网络改变体。不易形成玻璃。能改变网络结构。 $< 250 \text{ kJ/mol}$ 。

所有 1 价和部分 2 价金属。

另：单键强度 > 6 氧化物熔点。比值 \uparrow ，越易形成玻璃。

3) 键型

形成玻璃必须是具有离子键或金属键向共价键共渡的混合键型。

解释：

① 玻璃键化合物具有较高配位数 (6-8)，离子相遇组成网络

的几率也较高。一般离子键化合物在凝固点熔点很低，

不易形成玻璃。

玻璃的形成

玻璃的通性：

1) 各向同性。

2) 介稳性：在一定热力学条件下，各流态处于最低能量状态，

却处于一种可以较长时间存在状态。

3) 由熔态向玻璃态转化过程是可逆的、渐变的，

在一定温度范围内完成，无固定熔点。

4) 由熔态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化连续性。

5) 物理、化学性质随成分变化的连续性。

形成玻璃的方法：

1) 熔融法：不适于金属。

2) 非熔融法：4)

形成玻璃热力学条件：

1) 结晶化，玻璃化，分相。

P.S. 晶态非晶态 ΔH 差越小，越易形成玻璃。

熔体性质:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$

F: 两层液体间内摩擦力

S : 两液体间接触面积

沉淀: P₁₂.

物理意义: 单位接触面积, 单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ P (泊)}.$$

$$\eta = \phi \rightarrow \text{液体流动度}$$

影响因素: 随T↑而↓

化学组成：大分子程度比小分子为大。

$$n = A_1 e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$$

甘井儿克儿公式。

凡：具有治水的 ΔH 的活化数

A_1 := 与液体有关的常数

△以：质点开始活化能

k: 波尔兹曼常数.

(P.S. 普适式: 获得一定能量的过程, 如扩散、缺陷等皆可同)

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

$$B = \frac{\Delta u}{R}$$

粘度-组成关系:

一价碱金属 (使用铝块)

ATP 表自杀：解聚起主要作用，也有微聚作用。

碱金属氧化物提供自由氧使硅氧四面体聚成较简单的结构单位，

因而使活化能减小。

However ① 当 R_{2O} 含量较低时, $\%Si$ 比值较低, 则熔体中硅氧键富集

较大, 对刚度起作用是四面体

半径越小,降低精度作用越大。

R^+ 除了提供能量, 还对 $Si-O-K$ 有双配位

反离子势越大，反规化作用越大，解聚作用。

(2) 有熔体中 R_{20} 白电报大时， γ -Si 值较高。熔于 T_g 平以高固

我這般(耳) [Si04] 一以以 [Si04] 亞通外可非 K-O 延之 (含量)

卡達 C⁺松 照人公司 以 C⁺密二接 + 以 C⁺致女不 用 强 (含量)

迁移, 从松林作用, 夜

二、金和年化率 (按日计息)

有总聚合作用，大有解聚作用。PC加 10^{-2} 面碱，提高玻璃性能。

高之華亭 侯向王明成畫內圖在區十的聚合團聚子團 收成个

2. 確名高 (生) 井上 (生) 西野 敬典

年 月 日 时 分 至 时 分

到ESIO4了四重网各层结构紧密，使1个。

按量 B_{03} 引入。该量不充了 B^{3+} 离子开始处于 B_{03} 中，结构

趋于疏松, 7.5.

具今破效立:

熔体中同时引入一种以上R或R₂时,η比单量的一种R₂或R₂O高。

非晶态结构与性质

熔体的结构

最易形成非晶态的氧化物: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5

对熔体的认识: 熔体的结构看作与晶体更为接近

- (1) 晶体与液体的体积密度接近。——质点间的平均距离
- (2) 晶体的熔可热不大, 比液体的汽化热小很多。——内能
- (3) 固液态热膨胀系数。——热运动性质。
- (4) X射线衍射图谱相似。
- (5) P.S. XRD是测无机物晶体结构最准确的方法,

但有有机物需测(2除外)

硅酸盐熔体结构。——聚合物理论

基本结构单元: $[\text{SiO}_4]$ 四面体。

Si-O键: 高键角, 方向性, 低键位。

R-O键: 从离子键过渡, 比Si-O键弱得多。

R_2O , RO 起到了提供“游离氧”的作用。

eg. Na_2O 加入后:

- 由于 Na_2O 提供“游离氧”, 结果使部分桥氧断裂成非桥氧, O/Si 比
- 值], 此时 $[\text{SiO}_4]$ 的连接式可从架状、层状、带状、环状、
- 最终过渡到桥氧全部断裂形成 $[\text{SiO}_4]$ 岛状。 $[\text{SiO}_4]$ 连接程度↓。

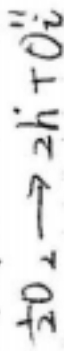
影响聚合物聚合程度因素: } 组成

温度

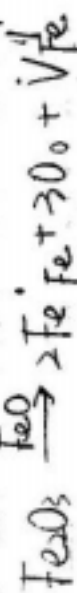
聚合物理论: 初期: 石英(成硅酸盐)的分化; 中期: 缩聚并伴随变形;

在期在一定时间和一定温度下, 缩聚一分化达平衡, 产物中有低聚物。

(3) 由于用酸处理, 使负离子迁移。



(4) 由于正离子迁移, 使负离子迁移。



线缺陷

即位错 dislocation

完整晶体的基本型变形式: 滑移(外力作用下, 晶体的部分相对

于另一部分, 沿着一定晶面的一定晶向发生平移, 使晶面上的原子从一平衡

位置平移到另一平衡位置)

位错类型: 刃位错: 伯氏矢量 \perp 位错线, \vec{b}

螺旋位错: 伯氏矢量 \parallel 位错线

位错运动: 滑移, 攀移

基本形式: 面缺陷

晶界: 不同取向的晶粒之间的界面 (grain boundary)。

晶界的强化: ① 陶瓷: 晶粒越细, 晶界比例比重越大。

金属: 位错塞积

霍尔-派尔方程: $\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-\frac{1}{2}}$

适用于陶瓷、金属。

化学平衡常数计算热焓函数:

$$K \Rightarrow \frac{\Delta G - RT \ln K}{RT} \Rightarrow \text{恒压}$$

$$AB \text{ 型离子: } [Ag_i] = [V_i] = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \xrightarrow{8.314} K$$

固溶体定义: 将外来组元引入晶体结构, 占据基元晶格点位置。
在固溶体中, 外来组元占据晶格点位置, 保持一个晶相, 这种固溶体叫~。
在固溶体中, 外来组元占据晶格点位置, 保持一个晶相, 这种固溶体叫~。
一种形成固溶体的晶体中基元~溶剂; 外来组元~溶质。
分类: ①置换型~: 等价置换最易
②填隙型~

①. 有限~ ②. 连续~

置换型固溶体: $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} < 15\% \Rightarrow$ 连续型~

① 尺寸: $15\% \sim 30\% \Rightarrow$ 有限型~
 $73\% \Rightarrow$ 无法形成固溶体

(由于尺寸小时, 易产生晶格畸变, 能量少, 不稳定)

②. 晶体结构类型: 相同(次要不充分)

③. 离子类型和键性: 化学键性质相近

④. 电价因素: 最好等价

间隙型固溶体:

①. 溶剂点大小: 越小越易

②. 晶体结构: 基元晶格点空隙越大越易 esp: 萤石型

③. 电价平衡

PS. 形成间隙固溶体时, 一般都能使晶格常数增大, 增加晶格常数, 使固溶体变成不稳定而溶解, 故填隙型固溶体不可能形成连续固溶体。
注: 金刚石 > 萤石 > TiO₂ > MgO.

形成固溶体后对晶体性质影响 (P150~151)

一. 稳定晶格, 防止晶型转变

二. 强化晶格

三. 固溶强化

四. 影响材料物理性质

固溶体类型实验判别:

根据缺陷方程计算出点缺陷浓度与固溶体密度的关系并画曲线;

然后把实验数据与实验值相比较, 哪种类型与实验值相符即那种。

$$\text{理论密度} = \frac{\text{含有缺陷固溶体晶胞质量}}{\text{晶胞体积}}$$

$$W_i = \frac{\text{晶胞中点缺陷位置数} \times \text{点缺陷质量}}{6.02 \times 10^{23}}$$

非化学计量化合物

特点: ①. 缺陷浓度与气氛性质、压力有关

②. 不同位置缺陷在同一晶格中占有的位置不同, 价态不同的相互置换

③. 都是半导体 {n型, p型}

分类: Δ

①. 负离子换位, 使金属离子过少

$$O_o = V_o + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$$

②. 由于间隙正离子, 使金属离子过剩

$$Zn(g) = Zn^{2+} + 2e'$$

晶体结构

补充:

鲍林规则:

反萤石结构: 正负离子位置刚好与萤石结构中的相反, 即碱金属离子占据 F^- 离子的位置... 不同形体。

- ① 配位多面体规则: 在离子晶体中, 正离子周围形成一个负离子多面体, 正负离子之间的距离取决于离子半径之和, 正离子的配位数取决于离子半径。

三. AX_3 型结构:刚玉型 Corundum 结构 P_{46} .

O^{2-} 离子近似做 HCP, Al^{3+} 填充在 6 个 O^{2-} 形成八面体空隙中, $Al^{3+} = \frac{2}{3}$.

Al^{3+} 占据八面体空隙的 $\frac{2}{3}$, $CN(Ti) = 6$, $CN(Cr) = 4$.

P.S. 标高作同: $\begin{cases} ABCABC & 3/6 \text{ 个标高} \\ ABAB & 2/4 \end{cases}$

莫氏硬度 9 级。

三. ABO_3 型结构:

* 结构基元 $\begin{cases} \text{单个原子/离子} \\ \text{络阴离子} \end{cases}$

 $CaTiO_3$ 型 P_{49} .

Ca^{2+} 与 O^{2-} 一起 FCC (Ca^{2+} 顶角, O^{2-} 面心) Ti^{4+} 位于体心, 八面体空隙。

晶胞分子数为 1, $CN(O^{2-}) = 12$ ($CN(Ti^{4+}) = 6$ (与 O))

铁电取代。

* $BaTiO_3$ 铁电效应。

铁电晶胞: 具有自发极化且在外电场作用下具有电滞回线的晶体。
产生自发极化条件: 离子位移后固定在非对称位置上的力大于位移恢复力。
铁电 $< T_c <$ 顺电。

* 尖晶石 vs 反 ~ P_{54}

④ 不同配位多面体连接规则:

若晶体结构中含有一种以上的正离子, 则高电价、低配位的多面体之间有可能彼此互不连接的趋势。

⑤ 平均规则:

在同一晶体中, 组成不同的结构基元的数目趋向于最少。

硅酸盐晶体:

岛状 \rightarrow 链状 \rightarrow 层状 \rightarrow 架状 (1:2)

1 粒状对理, (纤维状对理) (片状对理)

离子极化和极化周围其它离子两个作用同时存在。

正离子：半径小，电价较高，极化力表现明显，不易被极化。
负离子：经常表现出极化现象，电子小而半径较大的负离子尤为显著。
附：一般只考虑正离子对负离子的极化作用，但当正离子为18电子型，必须考虑负离子对正离子的极化作用。

* 哥斯密特结构化学定律：晶体结构取决于其组成基元（原子、离子或离子团）的数量关系，大小关系，及极化性能。

* 同族多晶：化学组成相同的物质，在不同的热力学条件下形成结构不同的晶体现象——由此产生每一种化学组成相同但结构不同的晶体为变体。

* 类质同晶：化学组成相似或相近的物质，在相同热力学条件下，形成的晶体结构相同的结构。

* 同质多晶转变 { 位移性转变快
重建性 ~ 慢

无机化合物结构。

一、AX型

NaCl型结构 P30.

Na⁺配位数 6 Cl⁻ ~ 6.
Cl⁻作 FCC 堆积，Na⁺填充在八面体空隙，100%。
短：晶胞中有4个Cl⁻，4个八面体空隙，4个Na⁺。
结构-性能：NaCl在三维方向上键力分布较均匀，因此其结构无明显解理。

常见 NaCl 型晶体是碱土金属氧化物和过渡金属的 2价氧化物。

* MgO：很高熔点，无解理性，是碱性耐火材料磁砖中主要晶相。

1 NaCl 外来掺杂，只能置换不存在间隙缺陷（100% 填充）。

* CsCl 型结构 P30

正负离子作简单立方堆积，配位数均为 8，晶胞分子数为 1，离子键。

* 立方 ZnS 型结构 P41 (闪锌矿)

S²⁻作 FCC，4个 Zn²⁺填充在四面体空隙，空隙率 50%，共价键，CN(+)=4，CN(-)=4。

常见闪锌矿型：Be, Cd, Hg 等硫化物，砷化物，碲化物及 GaCl 及 BiCl。

* 立方 ZnS 型结构 P42 (纤锌矿)

S²⁻作 HCP，CN(+)=4，CN(-)=4，Zn²⁺填充在四面体空隙，50%。
常见纤锌矿型 BeO, ZnO, CdS 和其它 II, IV, II, V 族化合物。

二、AX₂型结构 P44

萤石 (CaF₂) 型结构和萤石结构。

Ca²⁺作 FCC，F⁻填充四面体，CN(+)=4，CN(-)=8，100%。

解理性：八面体解理（八面体空隙空着）

萤石型结构的晶体：4价离子 M⁴⁺ 氧化物 MO₂

二. 最紧密堆积方式: (FCC + HCP).

FC ① 每个球体周围同种球体个数均为 12.

② 每个球体周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙.

③ 8 个等径球最紧密堆积时, 以 $\frac{8}{4}$ 个正四面体空隙,

以 $\frac{6}{2}$ 个正八面体空隙.

④ 空间利用率 74.05%

三. 内在因素对晶体结构的影响.

① 质点的相对大小.

② 配位数

③ 离子极化

* 四面体空隙 \rightarrow 4 个球.

八面体空隙 \rightarrow 6 个球.

最紧密堆积每个球周围有 6 个八面体空隙, 8 个四面体空隙.

* 配位数: 同种原子找距离最近且相等的

正负相切 $0.414 \leq \frac{r_-}{r_+} < 0.732$

* 离子极化: (仅在典型的离子晶体中适用)

在离子紧密堆积时, 带电荷的离子所产生的电场, 必须

对另一个离子的电子云产生吸引和排斥作用, 使之发生变形.

极化的双重作用 { 自身被极化: $\alpha = \frac{\mu}{E}$ (μ : 偶极矩)

极化周围其它离子: $\beta = \frac{\mu}{r^2}$ (r : 有效距离)

⑤ 晶体中化学键合力与结合能.

一. 键型.

注: ① 金属键、离子键无方向性和饱和性, 共价键有.

② 晶体中离子键共价键比例估算.

$$\text{离子键}\% = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_A - X_B)^2 \right]$$

电负性差值

③ 内在因素对晶体结构的影响.

① 金属晶体

② 离子晶体

③ 分子晶体

④ 晶体结构

⑤ 配位数

⑥ 空间利用率

⑦ 堆积方式

⑧ 晶格能

⑨ 晶体的性质

⑩ 晶体的缺陷

⑪ 晶体的生长

⑫ 晶体的溶解

⑬ 晶体的导电性

⑭ 晶体的导热性

⑮ 晶体的压电性

⑯ 晶体的磁性

⑰ 晶体的光学性质

⑱ 晶体的力学性质

⑲ 晶体的热学性质



Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
----	----	----	----	----	----	----

Memo No. _____

Date ____/____/____

三、晶体结构的定量描述

① 晶面 $Def: P.S.$ ② 晶面指数 (hkl) $P.S. = (\frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l})$ ③ 晶面族: 晶体中原子排列状况相同但不平行的两且以上晶面
 $\{ \dots \}$ ④ 晶向: $[\dots]$ 生成轴截距互质⑤ 晶向族: $\langle \dots \rangle$

四、晶向与晶面的关系

P.S. 表格: $[\dots]$ 是 $\langle \dots \rangle$ 的晶向

晶面间距越大, 晶面上原子越多。

No. _____

2

Date _____

§2.2 晶体中质点的结合力与结合能

一、键型

① 离子键: 正负离子依靠静电库仑力而产生的键合。没有方向性和饱和性。

② 共价键: 原子之间通过共用电子对或通过电子云重叠而产生的键合。

具有方向性和饱和性。

③ 金属键: 金属最外层电子(价电子)的原子实和自由电子组成的电子云之间的

静电库仑力而产生的结合。没有方向性和饱和性。

④ 范德华力

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Keesen Force: 极性} \\ \text{Debye Force: 极 vs 非极} \\ \text{London Force: 非极} \end{array} \right.$$

⑤ 氢键: 氢原子同时与2个电负性很大而原子半径较小的原子(O, F, N等)

相结合所形成的键。具有饱和性。

⑥ 氢键 $(\%) = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_A - X_B)^2 \right]$

A, B 元素的电负性值

§2.3 晶体中质点的堆积

一、最紧密堆积原理:

① 球形质点的密度越大, 质点的势能越低, 晶体越稳定。

② 离子晶体、原子晶体

③ 基础: 质点的电子分布呈球形对称

无方向性

